

KINETIKA KRISTALISASI BAHAN GELAS METALIK BERBASIS ZIRKONIUM

Triwikantoro dan N. Hidayat

Jurusan Fisika, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya 60111

INTISARI

Telah dikaji kinetika kristalisasi bahan gelas metalik Zr-Cu, Zr-Cu-Al dan Zr-Cu-Ni-Al. Bahan paduan gelas metalik berbasis Zirkonium dipanaskan pada temperatur 340 dan 420°C. Sampel pada kondisi awal (27°C) dan yang telah dipanaskan diuji menggunakan difraksi sinar x. Kinetika kristalisasi secara kualitatif diidentifikasi dari kinetika pertumbuhan butir melalui analisis pelebaran garis spektrum berkas terdifraksi menggunakan persamaan Scherrers. Analisis data pola difraksi menunjukkan Zr-Cu memiliki puncak yang lebih tajam dibanding Zr-Cu-Al dan Zr-Cu-Ni-Al pada temperatur pemanasan yang sama. Perhitungan ukuran butir menunjukkan pada pemanasan 340°C berturut-turut 42 nm untuk Zr-Cu, 25 nm untuk Zr-Cu-Al dan 34 nm untuk Zr-Cu-Ni-Al, sedangkan pada 420°C berturut-turut 81 nm untuk Zr-Cu dan 44 nm untuk Zr-Cu-Ni-Al. Pertumbuhan butir semakin meningkat dengan meningkatnya temperatur dan waktu pemanasan. Energi aktivasi pertumbuhan butir pada cuplikan Zr-Cu, Zr-Cu-Al, dan Zr-Cu-Ni-Al berturut-turut adalah 16113,09 kJ/mol, dan 10624,34 kJ/mol. Orde kristalisasi sebagai parameter laju pengintian dipengaruhi oleh temperatur dan lama pemanasan.

Kata-kata kunci: gelas metalik, kristalisasi, orde kristalisasi, pertumbuhan butir, energi aktivasi.

CRYSTALLIZATION KINETICS OF ZIRCONIUM-BASED METALLIC GLASS

ABSTRACT

The kinetics of crystalization of metallic glass materials Zr-Cu, Zr-Cu-Al dan Zr-Cu-Ni-Al has been studied. The guided metallic glass material base on Zirconium is heated to the temperature 340 and 420°C. The sample in the initial condition (27°C) which has been heated id checked using the x-ray diffraction . The crystallization kinetics is identified from the granule growth kinetics through the analisys if the line spectrum widening using Scherrers equation. Analysis of tje diffraction pattern data showed tat Zr-Cu has a peak sharper compare to Zr-Cu-Al and Zr-Cu-Ni-Al at the same heating temperatur. The granule size counting showed that at the temperature 340 °C the size are 42 nm for Zr-Cu, 25 nm for Zr-Cu-Al and 34 nm for Zr-Cu-Ni-Al, while at 420°C the size are 81 nm for Zr-Cu and 44 nm for Zr-Cu-Ni-Al. The granule growth is increasing with the increasing of the temperature and the time of heating. Activation energy of the granule growth on the sample of Zr-Cu, Zr-Cu-Al, and Zr-Cu-Ni-Al consecutively are 16113,09 kJ/mol, and 10624,34 kJ/mol. Crystalization order as the parameter of the speed of nucleation is affected by the temperature and the time-length of heating.

Keywords: metallic glass, crystallization, crystallization orde, granullar growth, activation energy

I. PENDAHULUAN

Penelitian untuk mendapatkan bahan baru dengan kinerja tinggi banyak dilakukan orang, khususnya di negara-negara Industri seperti Amerika, Eropa dan Jepang. Salah satu bahan baru yang saat ini dikembangkan adalah bahan logam dengan struktur amorph, yang sering disebut gelas metalik (metallic glasses). Secara termodinamik bahan gelas metalik berada pada keadaan metastabil, artinya struktur ini akan mudah bertransformasi menuju ke keadaan yang lebih stabil melalui kristalisasi baik penuh (kristalisasi sempurna) maupun sebagian (kristalisasi sebagian). Pada struktur gelas atom-atom tersusun secara periodik, tetapi tidak berjangkauan panjang. Struktur gelas metalik pertama kali ditemukan oleh Klement dkk. untuk paduan Au-Si pada tahun 1960.

Dalam sintesis material, beberapa hal yang sangat berpengaruh dalam menentukan kinerjanya adalah pemrosesan/sintesis, modifikasi struktur/komposisi, sifat-sifat material (Flemings dan Cahn, 2000). Perlakuan panas merupakan salah satu metode yang banyak digunakan untuk mengubah struktur material. Proses pembentukan kristal dari material berstruktur amorf yang disebut kristalisasi termasuk metode untuk memperbaiki sifat material pada aspek tertentu, misal: kekerasan atau konduktivitas listrik. Kristalisasi merupakan proses pembentukan kristal yang umumnya terjadi saat pembekuan (pendinginan secara perlahan-lahana) yaitu perubahan dari fasa cair ke fasa padat. Berdasar mekanismenya, kristalisasi terjadi melalui dua tahap, yaitu: nukleasi dan pertumbuhan kristal.

Energi aktivasi yang dibutuhkan pada proses kristalisasi dapat ditentukan menggunakan persamaan Arrhenius yang dinyatakan dalam bentuk logaritmik:

$$\ln D = \ln D_0 - (Q/R)(1/T) \quad (1)$$

dengan D adalah ukuran butir, Q energi aktivasi, R tetapan gas ($8,31 \times 10^3$ J/K·kg·mol), dan T temperatur annealing (K). Berdasarkan persamaan (1), energi aktivasi Q dapat ditentukan dari gradien garis yang menyatakan hubungan $\ln D$ dengan $(1/T)$.

Telah dilakukan pengamatan mekanisme mikro oksidasi dan kristalisasi menggunakan difraksi sinar-X (Triwikantoro, 2002). Hasil pengamatan menunjukkan bahwa perubahan ukuran butir kristal ditandai dengan adanya penyempitan daerah setengah puncak maksimum dari garis spektrum berkas terdifraksi. Dengan membandingkan data XRD dan struktur mikro menggunakan TEM, terbukti ada korelasi antara pelebaran garis spektrum berkas terdifraksi dengan ukuran butirnya. Hubungan antara pelebaran garis spektrum berkas terdifraksi dengan ukuran butir, ditunjukkan oleh persamaan Scherrer's (Lu dan Lai, 2003)

$$D = (0,9 \lambda) / (B \cos \theta) \quad (2)$$

dengan D adalah ukuran butir, B lebar setengah puncak maksimum (*Full Width Half Maximum*), θ adalah sudut Bragg dan λ adalah panjang gelombang sinar-x yang digunakan. Berkurangnya lebar setengah puncak maksimum, mengindikasikan terjadinya pertumbuhan butir. Dari analisis pergeseran lebar setengah puncak maksimum garis spektrum berkas terdifraksi, maka dapat diidentifikasi perubahan ukuran butir. Perubahan ukuran butir merupakan salah satu indikasi terjadinya kristalisasi, dimana terjadi pertumbuhan kristal. Pada penelitian ini akan dikaji parameter kinetika kristalisasi yang meliputi pertumbuhan butir kristal, energi aktivasi dan efek elemen pepadu pada proses kristalisasi menggunakan metode difraksi sinar-x melalui identifikasi fasa kristal yang terbentuk.

II. METODE PERCOBAAN

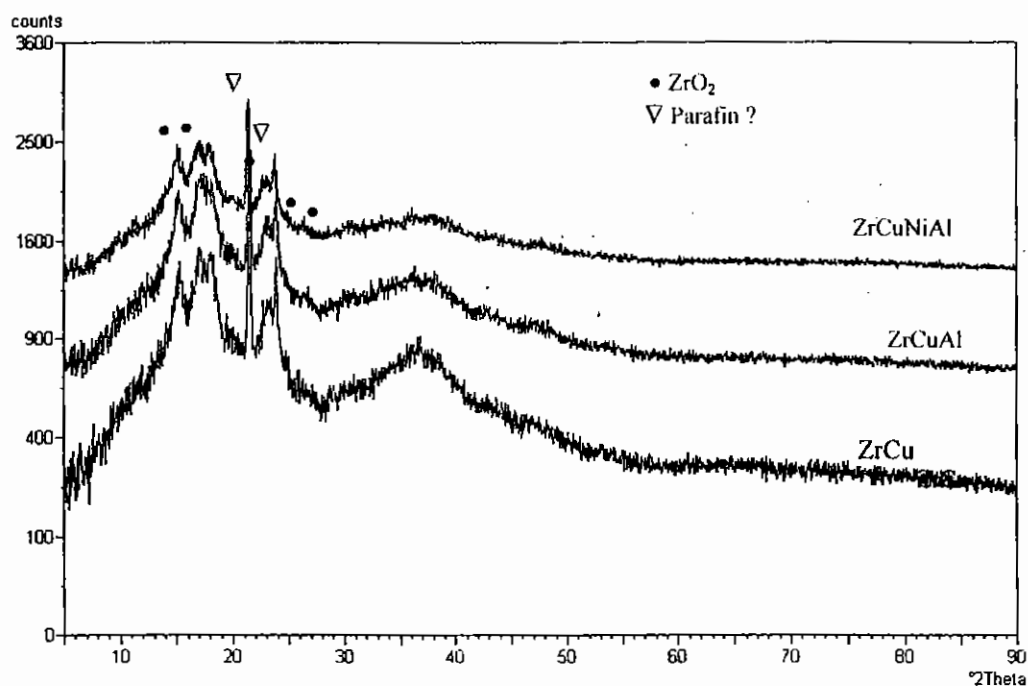
Sampel paduan gelas metalik Zr-Cu, Zr-Cu-Al, Zr-Cu-Ni-Al dibuat dari elemen pepadu Zr, Cu, Ni, Al dengan kemurnian tinggi. Sampel diuji menggunakan peralatan DSC untuk menentukan temperatur transisi glas (T_g) dan temperatur kristalisasi (T_x). Sampel diberi perlakuan panas pada 340 °C dan 420 °C di udara. Sampel yang telah dipanaskan dikarakterisasi menggunakan X-RD untuk tiga keadaan, yaitu sebelum pemanasan, setelah pemanasan 340 °C, dan $T = 420$ °C. Berdasar data X-RD, selanjutnya dihitung ukuran butir dan energi aktivasinya.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

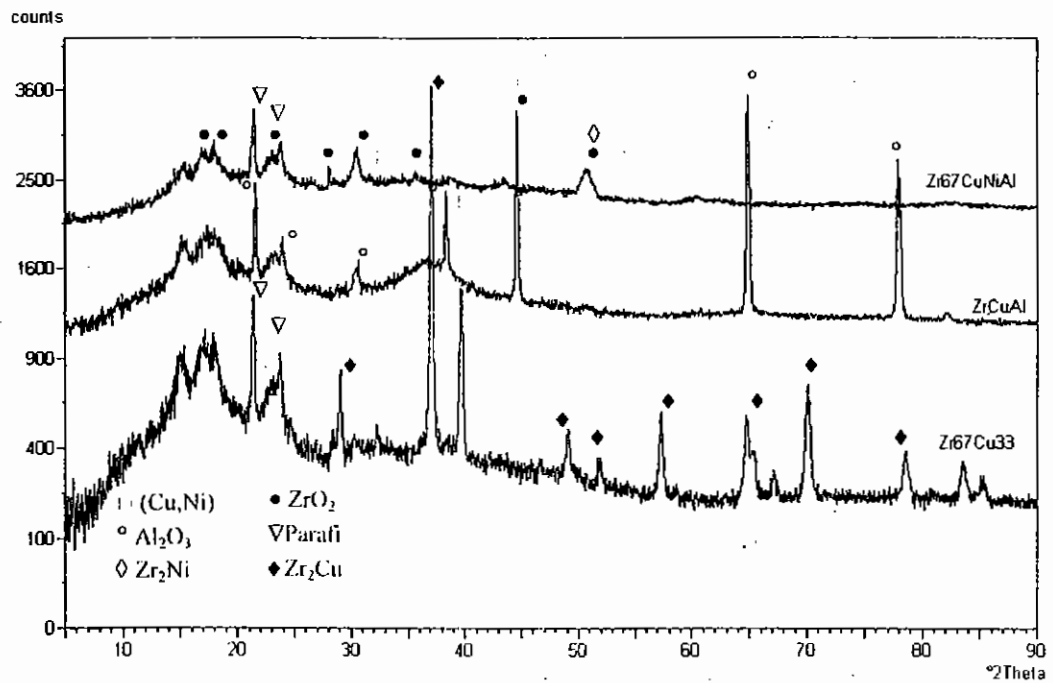
Berdasarkan data termal analiser DSC didapat nilai T_x untuk sampel Zr-Cu adalah 389 °C, untuk Zr-Cu-Al adalah 426 °C, dan untuk Zr-Cu-Ni-Al adalah 420 °C (Triwikantoro, 2002). Berdasarkan data ini sampel paduan amorf berbasis Zirkonium diberi perlakuan panas. Hasil uji XR-D dapat dilihat pada Gambar 1 sampai dengan Gambar 3.

III.1. Analisis Pola Difraksi Sinar-X Variasi Temperatur

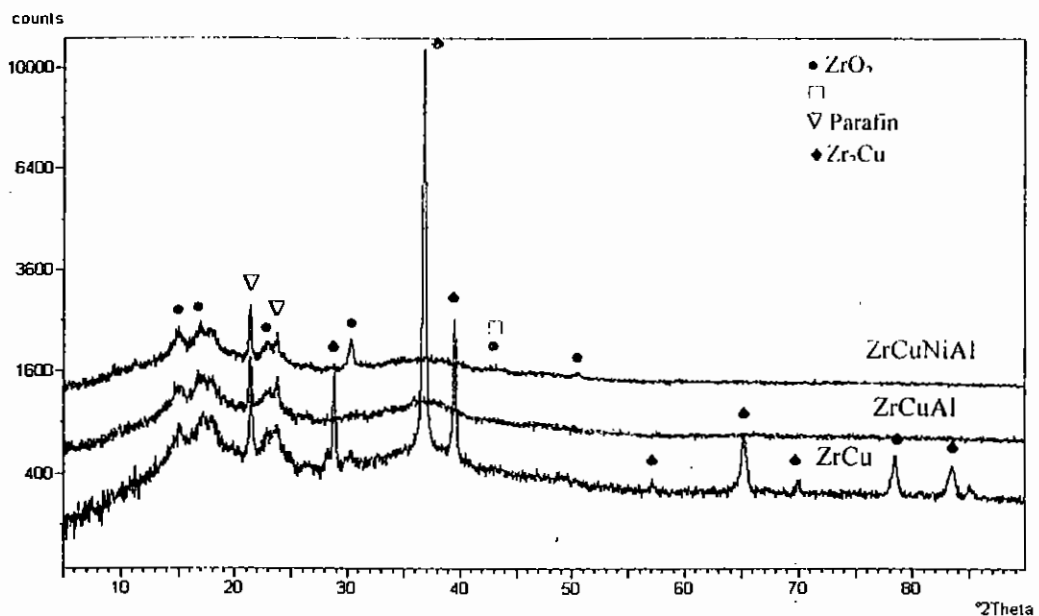
Menggunakan metode pencocokkan kurva berkas terdifraksi dengan Kartu JCPDF dapat diketahui fasa yang terbentuk sebelum dan setelah dipanaskan. Umumnya fasa yang terbentuk adalah ZrO_2 , sedangkan pada paduan Zr-Cu terbentuk fasa intermetalik Zr_2Cu , fasa campuran (Cu,Ni) pada paduan Zr-Cu-Ni-Al. Pada sampel Zr-Cu-Al dominan terbentuk Al_2O_3 . Hampir semua data difraksi mempunyai intensitas latar yang cukup besar untuk sudut difraksi di bawah 20°. Intensitas ini berasal dari tempat sampel yang berisi parafin. Ini terjadi karena ukuran sampel jauh lebih kecil daripada ukuran tempat sampel, sehingga saat difraksi di bawah 20° berkas mengenai perekat antara sampel dan tempat sampel (parafin).



Gambar 1. Pola difraksi sampel pada keadaan awal (27°C) di udara.



Gambar 2. Pola difraksi sampel dipanaskan pada 340°C di udara



Gambar 3. Pola difraksi sampel dipanaskan pada 420 °C

Berdasar data pola difraksi dengan mengetahui setengah maksimum lebar penuh (FWHM), ukuran kristal dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrers, kecuali sampel Zr-Cu-Al pada 420 °C. Hasil perhitungan dapat dilihat dalam Tabel 1.

Tabel 1. Perhitungan ukuran butir pada temperatur bervariasi

No.	$T (^{\circ}\text{C})$	Ukuran butir (nm)		
		Zr-Cu	Zr-Cu-Al	Zr-Cu-Ni-Al
1	27	22	11	18
2	340	42	24	34
3	420	81	?	44

Terlihat pada Tabel 1 bahwa sampel yang dipanaskan di atas temperatur kristalisasi (sampel Zr-Cu) mempunyai ukuran butir paling besar, sedangkan yang dipanaskan di bawah temperatur kristalisasi kurang dari 50 nm. Hal ini menunjukkan bahwa pertumbuhan kristal akan sempurna atau kristalisasi sempurna terjadi pada Zr-Cu, sedangkan kristalisasi sebagian terjadi pada Zr-Cu-Ni-Al dan Zr-Cu-Al. Kristalisasi sebagai fungsi temperatur dan waktu, telah banyak dibuktikan. Penyimpangan pada data Zr-Cu-Al untuk pemanasan 420°C belum teridentifikasi, sehingga ukuran butir setelah pemanasan tidak bisa ditentukan. Walaupun jelas bahwa semakin kecil FWHM, yang ditandai dengan semakin sempitnya pelebaran garis spektrum berkas terdifraksi menunjukkan ukuran butir yang semakin besar.

III.2. Perhitungan Energi Aktivasi

Setelah didapatkan data ukuran butir pada temperatur yang bervariasi berdasarkan data pola difraksi sinar-X, selanjutnya ditentukan energi aktivasi masing-masing cuplikan. Penentuan nilai energi aktivasi, didasarkan pada Persamaan (2). Selanjutnya dengan membuat grafik hubungan $\ln D$ dan $(1/T)$ untuk masing-masing cuplikan, maka akan diperoleh nilai energi aktivasi berdasarkan gradien garis yang terbentuk. Nilai $\ln D$ dan $(1/T)$ untuk cuplikan Zr-Cu tercantum pada Tabel 2 dan Tabel 3.

Tabel 2. Nilai $(1/T)$ dan $\ln D$ untuk ZrCu

No.	$(1/T)$	$\ln D$
1	0.00333	- 0.4702
2	0.00294	0.7671
3	0.00238	1.4264

Tabel 3. Nilai $(1/T)$ dan $\ln D$ untuk ZrCuNiAl

No.	$(1/T)$	$\ln D$
1	0.00333	0.2121
2	0.00294	1.2779
3	0.00238	1.4905

Sehingga didapatkan energi aktivasi masing masing cuplikan sebagai berikut:

$$Q = 16113,09 \text{ kJ/mol untuk Zr-Cu}$$

$$Q = 10624,34 \text{ kJ/mol untuk Zr-Cu-Ni-Al}$$

Dari data tampak bahwa ukuran butir bertambah seiring dengan meningkatnya temperatur pemanasan secara eksponensial. Adanya peningkatan temperatur berarti terjadi peningkatan energi termal yang diterima bahan amorf, sehingga inti tumbuh dengan menarik atom-atom lain dari cairan atau dari inti yang belum sempat tumbuh untuk mengisi tempat kosong pada kisi yang akan dibentuk. Pertumbuhan ini berlangsung dari temperatur rendah ke temperatur tinggi. Dengan meningkatnya energi termal yang diterima bahan amorf, maka pertumbuhan kristal berjalan terus hingga didapatkan transformasi akhir dari amorf menjadi kristal. Semakin tinggi temperatur pemanasan, maka akan semakin besar ukuran kristal yang ditumbuhkan (Inoue dan Matshushita, 2000).

Adanya oksidasi selama proses penyimpanan cuplikan di udara bebas, memungkinkan terbentuknya lapisan oksida pada permukaan cuplikan. Hal ini dapat diamati dari pola difraksi sinar-X dari masing-masing cuplikan sebelum dipanaskan, yang menunjukkan munculnya puncak-puncak terdifraksi yang diidentifikasi sebagai puncak kristal oksida ZrO_2 . Hal ini mengindikasikan terjadinya perubahan fasa amorf menjadi kristal. Sebagaimana yang dikemukakan oleh Gebert, bahwa kandungan oksigen dalam paduan amorf kurang dari 0,5 % akan berpengaruh pada perubahan struktur dari amorph menjadi kristal (Gebert, *et al.* 1998).

III.3. Pengaruh elemen pemadu dan waktu pemanasan terhadap Kristalisasi.

Berdasarkan hasil analisis data perubahan ukuran butir pada sampel dengan variasi elemen pemadu, didapatkan bahwa cuplikan ZrCu mengalami kristalisasi yang lebih cepat dibandingkan sampel ZrCuAl maupun ZrCuNiAl pada temperatur yang sama. Hal ini dapat diidentifikasi dari pola difraksi sinar-X ketiga sampel pada temperatur yang sama, dimana didapatkan bahwa sampel ZrCu memiliki puncak yang lebih tinggi dan lebih tajam dibandingkan dengan dua sampel lain pada temperatur yang sama. Hal ini dimungkinkan karena unsur tembaga memiliki kemampuan berdifusi ke dalam Zr untuk membentuk struktur kristal lebih mudah pada gelas biner untuk membentuk fasa Zr_2Cu .

Dari analisis data juga didapatkan, bahwa orde kristalisasi bertambah seiring dengan meningkatnya temperatur pemanasan, untuk sampel ZrCuNiAl, dengan orde kristalisasi rata-rata 1,78. Orde kristalisasi merupakan parameter laju pengintian pada kristalisasi. Semakin besar orde kristalisasi n , maka laju pengintian semakin meningkat (Inoue dan Louzguine, 2000). Bertambahnya nilai orde kristalisasi dengan semakin meningkatnya temperatur disebabkan karena peningkatan temperatur akan menaikkan energi termal, sehingga atom-atom dapat lebih mudah menata kedudukannya relatif terhadap atom lain untuk membentuk inti kristal. Laju pengintian tidak lain adalah laju terbentuknya inti kristal, dan yang menjadi parameter laju pengintian adalah orde kristalisasi n . Sehingga orde kristalisasi yang semakin besar menunjukkan terjadinya pengintian dengan laju yang semakin meningkat. Di samping itu, diamati adanya pengaruh penambahan Cu pada orde kristalisasi sampel ZrNiAl dengan ZrCuNiAl pada temperatur yang sama, yaitu pada temperatur 360 °C orde kristalisasi ZrNiAl dan ZrCuNiAl berturut-turut adalah 0,82 dan 2,73. Orde kristalisasi ZrCuNiAl lebih besar daripada ZrNiAl, hal ini menunjukkan bahwa dengan penambahan unsur pemadu tembaga semakin meningkatkan orde kristalisasi, sehingga laju pengintian semakin meningkat. Sebagai pembanding, dari penelitian paduan amorph TiNiCu didapatkan orde kristalisasi yang relatif besar yaitu sebesar 5,7 pada rentang temperatur 429 °C sampai 436 °C dengan penambahan unsur pemadu tembaga. Penambahan unsur pemadu tembaga

mengakibatkan terjadinya peningkatan laju pengintian Ti_2NiCu , karena atom Cu memiliki kemampuan berdifusi untuk membentuk struktur kristal yang lebih stabil. Difusi atom Cu mempercepat tercapainya transformasi fasa amorph menuju kristal.

IV. KESIMPULAN

Kinetika kristalisasi bahan gelas metalik berbasis zirkonium, Zr-Cu, Zr-Cu-Al dan Zr-Cu-Ni-Al dengan analisis pelebaran garis spektrum berkas terdifraksi didapatkan beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Penyempitan garis spektrum berkas terdifraksi menunjukkan pertambahan ukuran butir. Ukuran butir bertambah secara eksponensial seiring dengan meningkatnya temperatur pemanasan, dengan prosentase peningkatan berturut-turut untuk ZrCu, ZrCuAl, ZrCuNiAl adalah 93,33%; 125,53%; 84,63% pada $T = 340^\circ C$, dan 276,37%; - ; 140,41% pada $T = 420^\circ C$.
2. Penambahan unsur pepadu tembaga pada paduan gelas metalik Zr-Cu mampu mempercepat terjadinya transformasi fasa dari amorph ke kristal, karena atom Cu mudah berdifusi ke dalam Zr untuk membentuk struktur kristal yang stabil. Dan hasil perhitungan energi aktivasi untuk cuplikan Zr-Cu dan Zr-Cu-Ni-Al berturut-turut adalah 16113,09 kJ/mol, 10624,34 kJ/mol.
3. Penambahan unsur pepadu Cu pada paduan amorf ZrCu, memperbesar orde kristalisasi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Dr. U. Koester , Dept. Chemical Eng., Univ. of Dortmund Germany yang telah memberi kesempatan untuk melakukan kajian sifat kristalisasi bahan gelas metalik berbasis Zirkonium. Kepala LPIU dan Ketua Program Due-Like ITS atas dukungan dana sesuai kontrak penelitian No: 066.9/DUE-Like ITS/V/U/2002.

DAFTAR PUSTAKA

- Flemings M.C. dan Cahn R.W., 2000, Organazation and trends in Mater. Sci. and Eng. Education in USA and Europe, *Acta Mater* **48**, 371-383
- Gebert, A. *et al.* 1998, Effect Oxygen on Phase Formation and The Stability of Slowly Cooled Zr-Al-Cu-Ni Metalic Glasses, *Acta Mater* **46**, 5475-5482
- Inoue, A. dan Louzguine, D.V., 2000, Crystalization Behavior of $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ Amorphous Alloy, *JMS* **35**, 4159-4164
- Inoue, A. dan Matshushita, 2000, Grain Growth Kinetics in Supercooled Liquid Region of $Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$ and $Zr_{65}Cu_{35}$ Metalic Glasses, *JMS*, 4143-4149
- Klement W., Willens, R.H., dan Duwez, P., 1960, *Nature* **187**, 869
- Lu L. dan Lai M.O., 2003, Nanosctructured alloy and mechanical alloying, *Indonesian Journal of Materials science* **4**, 16 – 20
- Triwikantoro, 2002, Pengamatan Mekanisme Mikrooksidasi dan Kristalisasi Bahan Gelas Metalik Berbasis Zirkonium Menggunakan Metode Difraksi Sinar-X, Proc. Seminar Nasional dan Workshop Difraksi sinar-X, Puslit IBID ITS
- Triwikantoro, 2002, *Studi kristalisasi bahan gelas metalik dua, tiga dan empat komponen berbasis Zirkonium*, Laporan penelitian Due-Like ITS.